ÜBER

O-AMIDOTRIPHENYLMETHAN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER KÖNIGL.

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

ADOLF FRÆNKEL

AUS WIEN.

WIEN 1887.

IM SELBSTVERLAGE DES VERFASSERS.

DRUCK VON JOHANN N. VERNAY.

ÜBER

O-AMIDOTRIPHENYLMETHAN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER KÖNIGL.

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

ADOLF FRÆNKEL

AUS WIEN.

WIEN 1887.

IM SELBSTVERLAGE DES VERFASSERS.

DRUCK VON JOHANN N. VERNAY.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0223

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. *O. Fischer* im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Ich ergreife gerne die an dieser Stelle sich bietende Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für den mir jederzeit in liebenswürdigster Weise ertheilten werthvollen Rath meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen

Einleitung.

Das Triphenylmethan bildet den Stammkohlenwasserstoff für eine in der Theorie und in der Praxis gleich bedeutende Gruppe von Verbindungen. Es stellt jenen Körper dar, welcher resultirt, wenn in dem Methan drei Wasserstoffatome durch drei Phenylgruppen ersetzt werden. Es wurde entdeckt von *Kekulé* und *Franchimont* [1]) bei der Zersetzung von Benzalchlorid mit Quecksilberdiphenyl, genauer untersucht von *Hemilian* [2]), welcher es nach einer schon früher bekannten Methode aus Benzhydrol, Benzol und Phosphorpentoxyd erhielt und einige seiner Derivate beschrieb. Später wurde seine Darstellung viel leichter durch die in der neueren organischen Chemie mit so allgemeinem Erfolge angewendete Methode von *Friedel* und *Crafts* [3]), welche Forscher das Aluminiumchlorid als ausgezeichnetes Mittel für die Durchführung von Condensationen in die Wissenschaft einführten. Sie erhielten das Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol mittelst Aluminiumchlorid.

Die Gruppe der Triphenylmethanverbindungen erhielt ihre weitgehende wissenschaftliche und technische Bedeutung, nachdem durch *Emil* und *Otto Fischer* der Zusammenhang der Rosanilinfarbstoffe und durch *A. v. Bayer* jener der Phtaleïnfarbstoffe mit dem Triphenylmethan in scharfsinniger und einfacher Weise erkannt worden war. Ich werde den Gang dieser Arbeiten hier, soweit sie für vorliegende Untersuchungen von Interesse sind, in Kürze mittheilen.

---

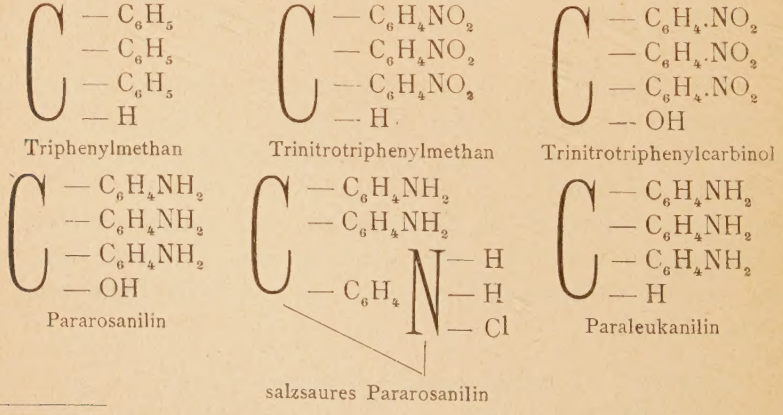
[1]) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft, V, 906.

[2]) Ebendaselbst, VII, 1203.

[3]) Comptes rendus 1877, 1450, und Annales de chimie et de physique (6), I, 449.

Nachdem bereits *Caro* und *Gräbe* [1]) die Beziehungen der Rosolsäure und des Rosanilins zu einem und demselben Grundkohlenwasserstoff erkannt und die Umwandlung des Rosanilins vermittelst der Diazoverbindung in die Rosolsäure bewerkstelligt hatten, verfolgten *E.* und *O. Fischer* [2]) die Sache genauer. Es gelang ihnen, das Pararosanilin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das farblose Paraleukanilin überzuführen und aus diesem mittelst salpetriger Säure eine Tridiazoverbindung zu erhalten. Letztere gab mit Alkohol gekocht in reichlicher Menge Triphenylmethan. War also auf diese Weise der Zusammenhang klargelegt, so konnten diese Forscher einen noch schlagenderen Beweis für die Richtigkeit ihrer Anschauungen dadurch erbringen, dass sie auch auf dem umgekehrten Wege zum Ziele gelangten: sie fanden die schöne Synthese des Pararosanilins aus dem Triphenylmethan.

Wird nämlich Triphenylmethan mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entsteht ein Trinitrotriphenylmethan, aus diesem durch Oxydation mit Chromsäure das Trinitrotriphenylcarbinol. Reducirt man die farblose Lösung des letzteren in Eisessig mit Zinkstaub, so entsteht plötzlich die prachtvoll rothe Färbung des Pararosanilins, während bei Behandlung mit mehr Zinkstaub die Bildung von Paraleukanilin erfolgt. Es findet diese Umwandlung ihren Ausdruck in folgenden Formeln, bei welchen die ebenfalls von *E.* und *O. Fischer* erkannte Thatsache berücksichtigt wurde, dass die Farbstoffbildung unter Austritt von Wasser und Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff erfolgt.



[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Band 179, S. 182.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Band 184, S. 266.

E. und *O. Fischer* führten später auch den Beweis, dass sämmtliche Amidogruppen des Pararosanilins in der Parastellung zum Methankohlenstoff sich befinden[1]). Sie zeigten dies zunächst für das Diamidotriphenylmethan. Dieses geht durch Behandeln mit salpetriger Säure in ein Dioxytriphenylmethan über, welches beim Schmelzen mit Aetzkali in Phenol und Dioxybenzophenon zerfällt, in welch letzterem die Parastellung der zwei Hydroxyle durch *M. Boesler*[2]) in folgender Weise nachgewiesen wurde:

Anisaldehyd $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\ (1)\\COH\ (4)\end{cases}$ wurde mit Cyankalium in Anisoin $(CH_3O).C_6H_4.CH(OH)—CO.C_6H_4(O.CH_3)$ übergeführt und letzteres durch Oxydation mit Fehling'scher Lösung in Anisil $(CH_3O).C_6H_4.CO—CO.C_6H_4(O.CH_3)$ verwandelt. Durch Kochen des Anisils mit alkoholischem Kali bildete sich Anisilsäure $(CH_3.O.C_6H_4)_2.C(OH).COOH$, welche beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in Dimethyldioxybenzophenon, $CO\begin{cases}C_6H_4OCH_3,\\C_6H_4OCH_3\end{cases}$ Kohlensäure und Wasser gespalten wird. Da die Umwandlung des Anisils in Anisilsäure schon beim Kochen mit alkoholischem Kali vor sich geht, ist man berechtigt anzunehmen, dass dabei die eine Carbonylgruppe in jene Stelle des zweiten Benzolkerns eingreift, welche durch Trennung der zweiten Carbonylgruppe frei wurde. Es stehen somit beide Methoxylgruppen des Dimethyldioxybenzophenon in der Parastellung.

Nachdem nun das aus Diamidotriphenylmethan auf die früher erwähnte Weise gewonnene Dioxybenzophenon in ein Dimethyldioxybenzophenon übergeführt werden konnte, welches in jeder Hinsicht mit dem aus Anisaldehyd dargestellten identisch gefunden wurde, so ist hiemit für die beiden Amidogruppen des Diamidotriphenylmethans die Parastellung erwiesen.

Das Diamidotriphenylmethan entsteht bekanntlich durch Condensation von Benzaldehyd mit salzsaurem Anilin nach der Gleichung:

$$C_6H_5.COH + 2\,C_6H_5.NH_2.HCl = \begin{cases}-\,C_6H_4NH_2HCl\\-\,C_6H_4NH_2HCl\\-\,C_6H_5\\-\,H\end{cases} + H_2O$$

[1]) Berichte der chemischen Gesellschaft, XIII, 2206.

[2]) Berichte der chemischen Gesellschaft, XIV, 327.

Wendet man an Stelle von Benzaldehyd Paranitrobenzaldehyd an, so entsteht ein Paranitrodiamidotriphenylmethan, welches bei der Reduction der Nitrogruppe zur Amidogruppe Paraleukanilin liefert. Aus den Condensationsproducten mit Ortho- und Metanitrobenzaldehyd konnte indes kein Leukanilin erhalten werden. Es ergibt sich daraus die Parastellung auch für die dritte Amidogruppe im Pararosanilin.

Die Arbeiten *v. Bayer's* über die Constitution seiner Phtaleïnfarbstoffe werde ich noch bei späterer Gelegenheit in Kürze berühren.

Die Literatur der Triphenylmethanderivate erhielt bald nach Veröffentlichung dieser Arbeiten eine neuerliche grosse Erweiterung durch die Untersuchungen von *O. Fischer* „Über Condensationsproducte aromatischer Basen“ [1]). *O. Fischer* fand zunächst, dass die tertiären aromatischen Basen sich mit Säurechloriden und Anhydriden unter Einfluss wasserentziehender Mittel zu ganz ähnlichen Producten vereinigen, wie die Phenole; und bald auch weiter, dass diese tertiären Basen sich in eben derselben Weise unter Abspaltung von Wasser mit Aldehyden und Alkoholen condensiren. Unter den zahlreichen interessanten Verbindungen, welche aus diesen Versuchen hervorgingen, seien als Repräsentanten erwähnt: das Dimethylanilinphtaleïn, das ist das Vereinigungsproduct von Phtalsäureanhydrid oder Chlorid mit Dimethylanilin; das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, erhalten aus Benzaldehyd und Dimethylanilin, welches durch Oxydation in das prachtvolle Aldehyd- oder Bittermandelölgrün übergeht; endlich das Dimethylamidotriphenylmethan, dargestellt aus Diphenylcarbinol (Benzhydrol) und Dimethylanilin. Auch der des Zusammenhanges halber schon früher erwähnte Beweis für die Parastellung der drei Amidogruppen im Rosanilin war erst eine Folge dieser Arbeit.

Die primären und secundären Basen gaben vorerst keine solchen Condensationsproducte. *O. Fischer* erkannte bald, dass der Grund dieses auffälligen Verhaltens nur in der Reactionsfähigkeit der Amid-, respective der Imidgruppe gelegen sein konnte, deren Wasserstoffatome heftigeren Reagentien gegenüber weniger Widerstand leisten als die Wasserstoffatome des Benzols. In den tertiären Basen sind diese Wasserstoffatome durch Alkyle vertreten, daher

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Band 206, S. 83.

diese viel mehr geneigt sind, Condensationen einzugehen. Er kam infolge dessen auf die Idee, in den primären und secundären Basen die stickstoffhaltige Gruppe zu schützen, und fand es am einfachsten, die Condensation statt mit den freien Basen mit deren Salzen zu versuchen, zumal man dann nach beendeter Reaction die angelagerte Säure leicht wieder abspalten und die freie Base erhalten konnte. Es wurde so durch Condensation von Benzhydrol mit salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Chlorzink ein Körper erhalten, das Amidotriphenylmethan[9]), jene Substanz, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor *Otto Fischer* zum Ausgangspunkte meiner Untersuchungen machte.

Die Versuche, welche ich mit diesem Körper anstellte, kann ich nach drei Richtungen gliedern:

Erstens glaubte ich durch Umwandlung des Amidotriphenylmethans in eine Triphenylmethanmonocarbonsäure einen Nachweis für die Stellung der Amidogruppe zum Methankohlenstoff erbringen zu können.

Zweitens wollte ich sehen, welcher Einfluss sich im Farbcharakter der Triphenylmethanabkömmlinge geltend macht, wenn eine Phenylgruppe in eine Chinolyl- oder Chinaldylgruppe umgewandelt wird. Auch erschien es denkbar, dadurch gleichzeitig einige Anhaltspunkte über die Constitution des Aldehydgrüns zu finden.

Drittens stellte ich einige andere neue Derivate des Triphenylmethans dar, welche zur genaueren Charakterisirung des Amidotriphenylmethans dienen sollten.

Der erste Theil meiner Arbeit wurde durch die Thatsache veranlasst, dass über die Stellung der Amidogruppe im Amidotriphenylmethan kein positiver Beweis vorhanden war. Wohl liess die Analogie seiner Bildungsweise mit der des Di- und Triamidotriphenylmethans die Parastellung für wahrscheinlich erscheinen; dennoch konnte diesem Schlusse die Unfähigkeit des Amido- sowie des Dimethylamidotriphenylmethans, durch Oxydation in ein Carbinol und einen Farbstoff überzugehen, entgegengestellt werden. *O. Fischer* vermuthete allerdings, dies abweichende Verhalten damit erklären zu können, dass in dem Molekül des Triphenylmethans mindestens zwei Amidogruppen vorhanden sein müssten, um ihm den Charakter eines Farbstoffes zu verleihen.

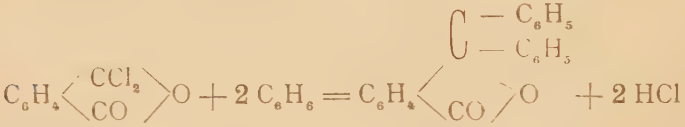
---

[9]) *O. Fischer* und *L. Roser*, Annalen der Chemie und Pharmacie, Band 200, S. 155.

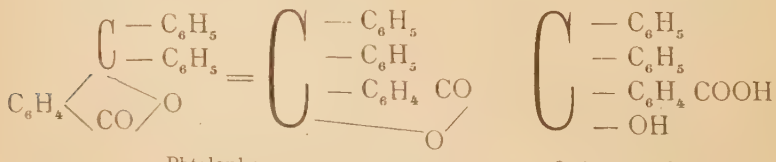
Ich glaubte hierüber dadurch Aufschluss zu erhalten, dass ich, wie erwähnt, versuchte, aus dem Amidotriphenylmethan eine Monocarbonsäure des Triphenylmethans darzustellen.

v. Bayer hatte bereits früher anlässlich seiner Arbeiten über die Constitution der Phtaleïne[1]) eine derartige Säure erhalten, in welcher vermöge ihrer Bildungsweise die Carboxylgruppe in der Orthostellung zum Methankohlenstoff stehen musste. Ich werde zum besseren Verständnisse den Weg, welchen *v. Bayer* einschlug, hier angeben und damit auch gleichzeitig den Zusammenhang der Phtaleïnfarbstoffe mit dem Triphenylmethan noch nachträglich beleuchten.

v. Bayer erhielt seine Säure aus Phtalophenon, jenem Körper, welchen *Friedel* und *Crafts* aus Phtalylchlorid und Benzol mittelst Aluminiumchlorid darstellten:



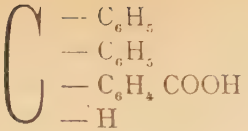
Indem er diese Verbindung mit alkoholischer Kalilösung behandelte, gelangte er zu einer im freien Zustande unbeständigen Säure, deren alkalische Lösung mit Zinkstaub gekocht eine beständige Säure lieferte, welche beim Erhitzen mit Aetzbaryt in Triphenylmethan und Kohlensäure zerfiel. Diese Umwandlung lässt das Phtalophenon als ein Diphenylphtalid erscheinen, welches beim Behandeln mit alkoholischem Kali eine Orthooxycarbonsäure des Triphenylmethans gibt, die wie alle γ-Oxysäuren im freien Zustande unbeständig ist, beim Reduciren mit Zinkstaub in eine Triphenylmethancarbonsäure übergeht, welche sich mit Aetzbaryt in der angeführten Weise spaltet. Es finden diese Processe ihren Ausdruck in folgenden Formeln:



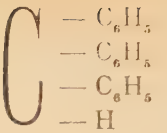
Phtalophenon

Orthooxycarbonsäure

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Band 202, S. 36.



Carbonsäure



Triphenylmethan

Da nun Phtalophenon leicht in Phenolphtaleïn oder Dioxyphtalophenon übergeführt werden kann, so ist der Zusammenhang der Phtaleïnfarbstoffe mit dem Triphenylmethan klargelegt; da ferner die (1, 2) Phtalsäure als Ausgangspunkt der Untersuchungen diente, muss die Carboxylgruppe in der erhaltenen Säure in der Orthostellung sich befinden. Erwies sich also meine Säure mit dieser identisch, so war damit auch die Orthostellung der Amidogruppe im Amidotriphenylmethan festgestellt. Konnte indes die Identität der beiden Säuren nicht bewiesen werden, so gewann die Parastellung an Wahrscheinlichkeit.

Die Versuche in zweiter Richtung finden ein Analogon in dem von *A. Lehne* [1]) durch Condensation von Benzhydrol mit Naphthalin bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid dargestellten Diphenylnaphtylmethan. Derselbe konnte aus diesem Körper durch Oxydation das entsprechende Carbinol nicht erhalten. Ich stellte mir die Aufgabe, den Anilinrest im Amidotriphenylmethan durch einen Chinolyl- und Chinaldylrest zu ersetzen. Die Möglichkeit, auf diese Weise auch eine Einsicht in die Constitution des Aldehydgrüns zu erlangen, konnte aus der analogen Bildungsweise desselben aus Triamidotriphenylmethan (durch Einwirkung von Paraldehyd auf die schwefelsaure Lösung des letzteren und Eintragen des Reactionsproductes in eine Lösung von Natriumhyposulfid) geschlossen werden. Das Aldehydgrün ist vielleicht der älteste Chinaldinabkömmling in unserer Literatur, daher von historischem Interesse.

In dem dritten Abschnitt meiner Arbeit werde ich endlich ein Oxytriphenylmethan, eine Acetylverbindung und einen Sulfharnstoff des Amidotriphenylmethans beschreiben.

---

[1]) Berichte der chemischen Gesellschaft, XIII, 358.

Experimenteller Theil.

I. Ueber Triphenylmethan-o-carbonsäure.

$$C\begin{cases} -C_6H_4COOH \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -H \end{cases}$$

Die Säure wurde aus dem Amidotriphenylmethan nach der Reaction von *Sandmeyer* erhalten[1]).

10 *gr* krystallisirter Kupfervitriol wurden in 60 *gr* Wasser unter Erwärmen gelöst und der heissen Lösung 12 *gr* 96percentiges Cyankalium zugefügt. In diese in einem Kolben mit Rückflusskühler befindliche Flüssigkeit, die auf 90° erwärmt war, wurde aus einem Tropftrichter eine Lösung der salzsauren Diazoverbindung des Amidotriphenylmethans langsam zufliessen gelassen. Die letztere Lösung wurde durch Auflösen von 10 *gr* Amidotriphenylmethan in 100 *gr* Wasser und 9 *gr* 38percentiger Salzsäure und Hinzufügen von 3 *gr* salpetrigsaurem Natron in 10 *gr* Wasser erhalten. Nach beendeter Reaction, welche unter lebhafter Gasentwicklung verlief, war in der Flüssigkeit ein dunkel gefärbter, fester Körper suspendirt, welcher zum grössten Theil in Aether gelöst werden konnte. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdampfen ein dunkelroth gefärbtes Oel, welches unzersetzt destillirte, aber wegen der geringen Menge schwer auf diese Weise gereinigt werden konnte. Es bestand zum grössten Theil aus dem Nitril der zu erhaltenden Säure.

Um die Säure zu gewinnen, wurde das unreine Oel sogleich mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung verseift. Schon nach kurzem Erhitzen trat Ammoniakentwicklung auf, welche indes erst nach mehrtägigem Kochen am Rückflusskühler beendet

[1]) Berichte der chemischen Gesellschaft, XVII, 2653.

war. Sobald dies geschehen, wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und filtrirt. In der Lösung befand sich das Kalisalz der Säure. Auf Zusatz von Mineralsäuren fiel letztere in Form von schmutzigweissen Flocken aus. Zur Reinigung wurde der Niederschlag wieder in Alkali gelöst und die Lösung mit Thierkohle gekocht. Die abermals ausgefällte Säure wurde dann in Alkohol aufgenommen und so lange Wasser zugesetzt, bis eine bleibende milchige Trübung auftrat. Nach ein- bis zweitägigem Stehen hatten sich weisse, glänzende Nadeln abgeschieden.

Die gewonnene Triphenylmethancarbonsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, etwas schwerer in Ligroin. Sie löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak klar auf, nach längerem Stehen trübt sich die alkalische Lösung. Sie schmilzt bei 161° und ist unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt destillirt ein Oel über, welches alsbald krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt von 92° zeigt. Das Product ist also identisch mit Triphenylmethan.

Die Analyse der freien Säure gab folgende Zahlen:

0·1385 *gr* Substanz gaben 0·071 *gr* H_2O und 0·424 *gr* CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$
C	83·49%	83·33%
H	5·69 „	5·55 „

Salze der Triphenylmethancarbonsäure.

Barytsalz. Fügt man zur ammoniakalischen Lösung der Säure Chlorbaryum, so scheidet sich das Salz in weissen Flocken ab, die nach längerem Stehen in Nadeln übergehen. Es ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser.

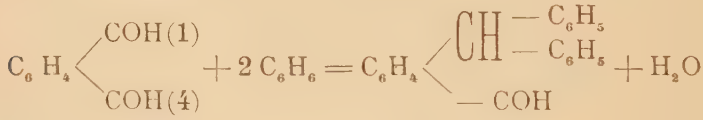
Silbersalz. Dasselbe scheidet sich in weissen Flocken ab, wenn man zur ammoniakalischen Lösung der Säure salpetersaures Silber zusetzt. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem kaum löslich.

0·1296 *gr* Substanz gaben 0·0355 *gr* Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_2Ag$.
Ag	27·39%	27·34%

Vergleicht man die Eigenschaften der Säure mit jener, welche *v. Bayer* erhalten hat [1]), so ergibt sich hinsichtlich der Krystallform, der Löslichkeit etc. volle Uebereinstimmung. Ein Unterschied wurde nur betreffs des Schmelzpunktes gefunden, indem *v. Bayer* denselben bei 155—157° angab, während ich ihn bei 161° fand. Zur vollständigen Sicherheit stellte ich mir daher die Säure nach der angegebenen Methode *v. Bayer's* nochmals dar und konnte nach mehrmaligem Umkrystallisiren deren Schmelzpunkt auch bei 160 bis 161° finden. Die Identität beider Säuren ist demnach hinlänglich erwiesen und damit der Beweis für die Orthostellung der Amidogruppe im Amidotriphenylmethan erbracht

Einige Arbeiten, welche in der letzten Zeit veröffentlicht wurden, geben auf indirectem Wege theils daselbe Resultat, theils lassen sie noch ein solches erwarten. So erhielt *Oppenheimer* [2]) durch Condensation von Terephtalaldehyd mit Benzol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure den Aldehyd der Paratriphenylmethancarbonsäure nach der Gleichung



Durch Oxydation mit Silberoxyd konnte derselbe in die entsprechende Säure übergeführt werden, deren Schmelzpunkt als über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegend angegeben wurde. Es ist mithin die Parasäure gewiss nicht mit der von mir erhaltenen Säure identisch.

Tschacher [3]) fand, dass nitrirte aromatische Aldehyde sich ebenfalls bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure mit Benzol condensiren. Er stellte aus Metanitrobenzaldehyd und Benzol ein Metanitrotriphenylmethan dar, welches sich zu der entsprechenden Amidoverbindung reduciren liess. In derselben Weise werden sich auch die übrigen zwei isomeren Amidotriphenylmethane gewinnen lassen, wodurch sich ein weiterer einfacher Beweis für die Stellung der Amidogruppe in dem von *O. Fischer* und *L. Roser* erhaltenen Körper ergeben wird.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Band 202, S. 36.
[2]) Berichte der chemischen Gesellschaft, XIX, 2028.
[3]) Berichte der chemischen Gesellschaft, XIX, 2463.

II. Ueber Diphenylchinolyl- und Diphenylchinaldyl-methan.

1. Diphenylchinolylmethan.

$$C \begin{cases} -C_9H_6N \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -H. \end{cases}$$

Dieser Körper wurde aus dem Amidotriphenylmethan mittelst der *Skraup*'schen Chinolinsynthese erhalten [1]).

Zu seiner Darstellung wurde ein Theil schwefelsaures Amidotriphenylmethan mit vier Theilen Glycerin, vier Theilen concentrirter Schwefelsäure und einem Theil Nitrobenzol gemischt und das Gemenge am Sandbade vorsichtig erhitzt. Es begann bald eine lebhafte Reaction, während welcher keine äussere Wärme zugeführt wurde. Nach beendeter Reaction wurde noch eine halbe Stunde zum Kochen erhitzt, hierauf das dunkelgefärbte Reactionsproduct in Wasser gegossen und zur Entfernung von überschüssigem Nitrobenzol ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Nachdem alles übergetrieben war, wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether kräftig durchgeschüttelt, die sich schwer abscheidende, dunkelgefärbte ätherische Schicht möglichst abgehoben, durch längeres Erhitzen mit Thierkohle ziemlich entfärbt und dann der Aether abdestillirt. Der Rückstand erstarrte bald krystallinisch. Um demselben geringe Mengen von anhaftendem unzersetzten Amidotriphenylmethan zu entziehen, wurde er in verdünnter Salzsäure gelöst und etwas salpetrigsaures Natron in der Kälte zugesetzt. Beim nachherigen Kochen ging die gebildete Diazoverbindung in Oxytriphenylmethan über, welches sich beim Versetzen der Flüssigkeit mit Alkali auflöste, während das Diphenylchinolylmethan dabei in gelben Flocken ausfiel. Beim abermaligen Durchschütteln mit Aether ging der ausgeschiedene Körper in Lösung und konnte nach dem Trocknen und Abdampfen des

[1]) Wiener Monatshefte, II, 141.

Aethers durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin in schönen, schwachgelb gefärbten Prismen erhalten werden.

Das Diphenylchinolylmethan ist in Alkohol, Holzgeist, Aether und Benzol sehr leicht, in Ligroin etwas schwerer löslich. Es schmilzt bei 103—104°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1327 *gr* Substanz gaben 0·0770 *gr* H_2O und 0·4345 *gr* CO_2,
0·3755 *gr* Substanz gaben 16·5 *ccm* N bei 19° und 741 *mm*.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{17}N$:
C	89·30%	89·49%
H	6·44 „	5·76 „
N	4·92 „	4·74 „

Das Diphenylchinolylmethan besitzt stark basische Eigenschaften; es vereinigt sich mit Säuren zu Salzen.

Platindoppelsalz entsteht durch Eintragen der mit Salzsäure angesäuerten, heissen, alkoholischen Lösung der Base in eine heisse Lösung von Platinchlorid. Das Salz scheidet sich in schönen rothgelben Blättchen ab. Mit der bei 100° getrockneten Substanz wurde eine Platinbestimmung gemacht.

I. 0·2280 *gr* Substanz gaben 0·0450 *gr* Platin
II. 0·2185 *gr* „ „ 0·0425 *gr* „

	Gefunden:		Berechnet für $C_{44}H_{36}Cl_6N_2Pt$:
	I.	II.	
Pt	19·73%	19·45%	19·42%

Schwefelsaures Salz. Beim Erhitzen der in Wasser suspendirten oder in Alkohol gelösten Base mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine klare Lösung, die beim Erkalten das schwefelsaure Salz in weissen Blättchen abscheidet. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Pikrinsaures Salz. Zur alkoholischen Lösung der Base wurde eine alkoholische Pikrinsäurelösung zugesetzt. Das Salz scheidet sich in gelben glänzenden Schüppchen ab, welche in Alkohol, auch beim Kochen, schwer löslich sind.

Bei der Oxydation der Base mit Chloranil entsteht eine schwachröthliche Färbung, bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Lösung eine kaum merkliche Färbung der Flüssigkeit.

Nitrirung des Diphenylchinolylmethan.

Die Substanz wurde zu diesem Zwecke in rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei sie sich mit rother Farbe auflöst. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein gelblichweisser flockiger Körper ab, welcher in Chloroform und Eisessig in der Hitze löslich ist. Aus der heissen Lösung in Eisessig krystallisirt derselbe in kleinen Nädelchen aus, welche bei 213 unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen. Es scheint, dass der Körper keine einheitliche Substanz repräsentirt, sondern aus dem Gemenge eines Trinitroproductes mit geringen Quantitäten einer Tetranitroverbindung besteht. Es erhellt dies auch aus den Resultaten folgender Analyse, der einzigen, welche wegen der geringen Menge an Material ausgeführt werden konnte. Dieselbe gab nämlich folgende Zahlen:

0·1413 *gr* Substanz gaben 0·0484 *gr* H_2O und 0·3122 *gr* CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für	
		$C_{22}H_{14}(NO_2)_3N_3$	$C_{22}H_{13}(NO_2)_4N$:
C	60·25%	61·39%	55·58%
H	3·80 „	3·25 „	2·73 „

Da ich ebenfalls wegen der geringen Quantität den Körper nicht weiter reinigen konnte, machte ich mit dem erhaltenen Producte gleich noch jene Reactionen, welche der in der Einleitung erwähnten Umwandlung des Trinitrotriphenylmethans in das Pararosanilin entsprechen. Ich löste zu diesem Zwecke meinen Nitrokörper in Eisessig und reducirte ihn mit Zinkstaub. Aus der reducirten Lösung konnte mit Alkali ein weisser Körper gefällt werden, jedenfalls die entsprechende Amidoverbindung Wurde diese in Alkohol gelöst und die Lösung mit einem gelinden Oxydationsmittel oxydirt oder auch nur allmälig, etwa auf einem Platinblech, erhitzt, so entstand eine schön violette Färbung, welche also der rothen Farbe des Pararosanilins analog ist.

2. Diphenylchinaldylmethan.

$$C \begin{cases} -C_9H_5(CH_3)N \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -H \end{cases}$$

Der Körper wurde aus dem Amidotriphenylmethan mittelst der Chinaldinreaction von *Döbner* und *v. Miller* erhalten [1]).

Drei Theile Amidotriphenylmethan wurden mit sechs Theilen Salzsäure und drei Theilen Paraldehyd gemengt und das Gemenge allmälig auf 100° erwärmt. Nach 1 bis 2 Stunden war die Reaction beendet; es hatte sich ein dunkelaussehendes Product gebildet. Dieses wurde mit Wasser verdünnt, zur Vertreibung des Paraldehyds längere Zeit gekocht und dann wiederholt mit verdünnter Salzsäure in der Hitze behandelt, um die entstandene neue Base neben wenig unverändertem Amidotriphenylmethan als salzsaures Salz in Lösung zu bringen. Bei Zusatz von Alkali fiel die Base in dunklen Flocken aus.

Zur Trennung von unzersetztem Amidotriphenylmethan wurde ebenso wie beim Diphenylchinolylmethan mit salpetriger Säure behandelt. Beim Versetzen mit Alkali wurde das Diphenylchinaldylmethan gefällt, während gebildetes Oxytriphenylmethan in Lösung ging. Der Niederschlag wurde in Aether aufgenommen, zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und der Aether nach dem Trocknen mit Aetzkali abdestillirt. Der Rückstand erstarrte zu dunkel gefärbten kleinen Krystallen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether schliesslich in ziemlich farblosem Zustand erhalten werden konnten.

Der Körper ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich; einmal krystallinisch abgeschieden, löst er sich indes bedeutend schwieriger wieder auf. Bei der Oxydation konnte keine Färbung beobachtet werden. Der Schmelzpunkt wurde bei 149° gefunden. Der Körper verhält sich als eine Base und vereinigt sich mit Säuren zu Salzen. Da die freie Base schwer zu reinigen war, wurde das Platindoppelsalz zur Analyse verwendet.

[1]) Berichte der chemischen Gesellschaft, XVI, 2464.

Platindoppelsalz. Die heisse alkoholische Lösung der Base wurde mit Salzsäure versetzt und in eine heisse Lösung von Platinchlorid eingetragen. Aus der Flüssigkeit schieden sich bald schön röthlichgelb gefärbte Nadeln ab. Das Salz wurde bei 100° getrocknet und dann analysirt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1334 *gr* Substanz gaben 0·0531 *gr* H_2O und 0·2605 *gr* CO_2,
0·1820 *gr* Substanz gaben 0·0340 *gr* Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{46}H_{40}N_2Cl_6Pt$:
C	53·25%	53·75%
H	4·42 „	3·89 „
Pt	18·69 „	18·89 „

III. Ueber einige weitere Triphenylmethanderivate.

1. Oxytriphenylmethan.

$$C\begin{cases} C_6H_4OH \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -H \end{cases}$$

Setzt man zu in Wasser fein suspendirtem schwefelsaurem Amidotriphenylmethan eine möglichst berechnete Menge salpetrigsaures Natron nebst etwas verdünnter Schwefelsäure, so tritt fast klare Lösung ein unter Bildung der schwefelsauren Diazoverbindung. Wird nun, um den Ueberschuss von salpetriger Säure zu vertreiben, ein Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet und endlich im Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzt, so scheidet sich unter Zersetzung der Diazoverbindung ein dunkelgefärbter Körper ab, der sich in verdünnten Alkalien fast völlig löst. Aus der filtrirten Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure das freie Phenol gefällt, dasselbe mit Aether der Flüssigkeit entzogen und nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers in Alkohol gelöst. Durch Wasserzusatz wurde die Flüssigkeit getrübt; nach längerem Stehen

schied sich der Körper in schwachgelb gefärbten Nädelchen aus, welche bei 119° schmelzen. Der Körper ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Bei längerem Liegen an der Luft färbt er sich dunkelgelb.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·2030 *gr* Substanz gaben 0·1134 *gr* H_2O und 0·656 *gr* CO_2.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{16}O$:
C	88·17%	87·69%
H	6·21 „	6·15 „

Der Process verläuft nach der Gleichung:

$$2(C_{19}H_{17}N).H_2SO_4 + 2\ NaNO_2 = 2\ C_{19}H_{16}O + Na_2SO_4 + N_2 + H_2O.$$

2. Acetylverbindung des o-Amidotriphenylmethan.

$$C\begin{cases} -C_6H_4COCH_3 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -H \end{cases}$$

Amidotriphenylmethan wurde in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung einige Minuten gekocht. Beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser fand Abscheidung eines Oeles statt, das bald krystallinisch erstarrte. Die krystallisirte Masse wurde aus Alkohol nochmals umkrystallisirt und der Körper auf diese Weise in weissen Nadeln erhalten.

Derselbe ist in heissem Eisessig, Alkohol und Benzol leicht löslich. Er schmilzt bei 168—169°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1652 *gr* Substanz gaben 0·0939 *gr* H_2O und 0·5057 *gr* CO_2
0·2634 *gr* Substanz gaben 11 *ccm* N bei 16° und 746 *mm*.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{19}NO$:
C	83·50%	83·72%
H	6·31 „	6·31 „
N	4·78 „	4·65 „

3. Thioharnstoff des o-Amidotriphenylmethan.

$$CS\begin{matrix}\diagup NH\ C_6H_4\ CH\ (C_6H_5)_2\\ \diagdown NH\ C_6H_4\ CH\ (C_6H_5)_2\end{matrix}$$

Amidotriphenylmethan wurde in Alkohol gelöst, mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff versetzt und circa 2 Tage auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhörte. Das Reactionsproduct wurde durch Abdestilliren von Schwefelkohlenstoff und Alkohol befreit und wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Da das Amidotriphenylmethan schon in kaltem Alkohol leicht löslich ist, konnte auf diese Weise eine volle Trennung von noch unveränderter Substanz erzielt werden.

Das Harnstoffderivat wurde so in sehr schönen Nadeln erhalten, welche bei 123° schmelzen. Der Körper destillirt unzersetzt, ist in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·225 *gr* Substanz gaben 10 *cem cem* N bei 18° und 747 *mm*
0·1600 *gr* Substanz gaben 0·0686 *gr* $BaSO_4$.

Gefunden:		Berechnet für $C_{39}H_{32}N_2S$
N	5·04%	5·00%
S	5·88 „	5·71 „

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\ CH\ (C_6H_5)_2\ C_6H_4NH_2 + CS_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2\ CH\ .\ C_6H_4\ HN\\ (C_6H_5)_2\ CH\ .\ C_6H_4\ HN\end{matrix}\diagdown\!\diagup CS + H_2S$$

Schlussbemerkungen.

Fassen wir die Resultate der angeführten Untersuchungen nochmals in Kürze zusammen, so ergeben sich folgende Schlüsse:

1. In dem von *O. Fischer* und *L. Roser* dargestellten Amidotriphenylmethan befindet sich die Amidogruppe in der Orthostellung zum Methankohlenstoff. Diese von dem Di- und Triamido-

triphenylmethan verschiedene Stellung der Amidogruppe dürfte den Grund dafür bilden, dass das Dimethylamidotriphenylmethan bei der Oxydation keinen Farbstoff gibt;

2. durch Ersetzung einer Phenylgruppe im Triphenylmethan durch eine Chinolylgruppe geht die rothe Farbe des Rosanilins in eine violette über;

3. das o-Amidotriphenylmethan gibt eine Reihe verschiedener sehr charakteristischer Derivate.

Endlich sei noch erwähnt, dass bei dem bisherigen Umfange der Untersuchungen eine Aufklärung über die Constitution des Aldehydgrüns nicht erbracht werden konnte.